

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 2 4 8 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 2 2 4 8 3]

出 願 人 双葉電子工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 2 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 F002868
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01J 31/15
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内
 【氏名】 濱田 拓哉
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内
 【氏名】 加藤 雅弘
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内
 【氏名】 山田 智宏
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内
 【氏名】 北川 和典
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内
 【氏名】 土岐 均
【特許出願人】
 【識別番号】 000201814
 【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社
 【代表者】 西室 厚
 【電話番号】 0475-32-6001
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-284954
 【出願日】 平成14年 9月30日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 002646
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層には、蛍光体、及び、P、K、又はNaの化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物が含まれていることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項 2】

上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層には、蛍光体、並びに、P、K、又はNaの化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物及びWの化合物が含まれていることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項 3】

前記P、K、又はNaの化合物が K_3PO_4 、 P_2O_5 、又は Na_2SiO_3 から選ばれた少なくとも一つの化合物であり、前記化合物が蛍光体に対して0.01wt%～10.00wt%含まれていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の蛍光表示管。

【請求項 4】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の蛍光表示管。

【請求項 5】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、ZnO:Zn蛍光体であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の蛍光表示管。

【請求項 6】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $Ln_2O_2S:Re$ ($Ln=La, Gd, Lu/R$
 $e=Eu, Tb$) であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の蛍光表示管。

【請求項 7】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $ZnGa_2O_4$ 又は $ZnGa_2O_4:Mn$ であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の蛍光表示管。

【請求項 8】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、ZnO:Zn蛍光体、 $Ln_2O_2S:Re$ ($Ln=La, Gd, Lu/R$
 $e=Eu, Tb$) 蛍光体、 $ZnGa_2O_4$ 又は $ZnGa_2O_4:Mn$ 蛍光体の中から選ばれた蛍光体を少なくとも1つを含む蛍光体混合物であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の蛍光表示管。

【請求項 9】

ZnO:Zn蛍光体、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、 $Ln_2O_2S:Re$ ($Ln=La, Gd, Lu/R$
 $e=Eu, Tb$) 蛍光体、 $ZnGa_2O_4$ 又は $ZnGa_2O_4:Mn$ 蛍光体の中から選ばれた少なくとも一つを含む蛍光体と、 K_3PO_4 、 P_2O_5 、又は Na_2SiO_3 から選ばれた少なくとも一つの化合物が前記蛍光体の総量に対して、0.01wt%～10.00wt%含まれることを特徴とする蛍光体ペースト。

【請求項 10】

ZnO:Zn蛍光体、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、 $Ln_2O_2S:Re$ (L

$n = \text{La, Gd, Lu} / \text{Re} = \text{Eu, Tb}$) 蛍光体、 ZnGa_2O_4 又は ZnGa_2O_4 : Mn 蛍光体の中から選ばれた少なくとも一つを含む蛍光体と、 K_3PO_4 、 P_2O_5 、又は Na_2SiO_3 から選ばれた少なくとも一つの化合物が前記蛍光体の総量に対して、 $0.01\text{wt}\% \sim 10.00\text{wt}\%$ 、及び、W化合物を含むことを特徴とする蛍光体ペースト。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光表示管及び蛍光体ペースト

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光表示管に関し、該蛍光表示管の発光部である蛍光体層の組成を改良した発光特性の安定な蛍光表示管に関する。

【背景技術】

【0002】

前記低速電子線を照射して前記蛍光体を励起発光させる場合、該低速電子線は表面から数オングストロームまでしか進入しないと言われている。従って、蛍光体の表面状態が発光特性に大きく影響する。

【0003】

一方、蛍光表示管の製造工程は、350℃～550℃の陽極基板焼成工程、450℃～550℃の封着工程、300℃～400℃で蛍光表示管内部を真空中に封止する封止排気工程等からなる。

前記封止排気工程前の各工程に於いて蛍光体は種々の環境に侵され、その表面が汚染されやすく変質し易い。更に、蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスの影響により発光特性が不安定になるという問題点を有している。

【0004】

蛍光表示管用蛍光体には $ZnO:Zn$ を初めとする酸化物蛍光体、 $ZnS:Cu, Al$ の様な硫化物蛍光体及び酸硫化物蛍光体がある。

該酸化物蛍光体、酸硫化物蛍光体は高真空状態の蛍光表示管においても、蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガス（以下微量残留ガスという）の影響により特性劣化を生じやすい。

【0005】

(Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体の場合、 WO_3 を該蛍光体に対して 0.05～20.00wt% 混合することで、蛍光体の表面に被着している微量残留ガスを除去して高輝度で寿命の長い蛍光表示管を提供することが開示されている。（例えば特許文献1）

しかし、前述の (Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管を駆動表示せずに1月以上放置した後に駆動表示すると初期輝度に対して暗くなるという問題があり改善が求められていた。

【0006】

また、(Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体と $ZnGa_2O_4$ 蛍光体を混合した蛍光体を使用することで、環境負荷物質であるCd（カドミウム）を使用せず、白色発光と長寿命とを同時に実現する技術に於いても (Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体を使用するが開示されている。（例えば特許文献2参照）

【0007】

前述の (Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管を駆動表示せずに1月以上放置した後に駆動表示すると初期輝度に対して暗くなるという問題を解決するために、粒径約4 μm の (Zn, Mg)O 黄色発光蛍光体に粒径0.2～0.34 μm の WO_3 を0.01～10.00wt%の間で変化させて添加し WO_3 の添加量の異なる複数の蛍光体ペーストを使用した蛍光表示管について、常温1000時間駆動した後の輝度残存率、及び高温放置特性表1に示す。

ここで、輝度残存率とは初期輝度に対して同一駆動条件で1000時間駆動し続けた後の輝度値の初期輝度に対する比率をいう。前記輝度残存率が70%以上であることが求められる。

前記輝度残存率が70%以上の値は10000時間駆動後の輝度が初期輝度の50%相当するといわれている。

また、高温放置特性とは、蛍光表示管の初期輝度と蛍光表示管を85℃雰囲気中に72

時間保管した後の輝度の比で代替した特性をいう。初期輝度に対してが 8 0 % 以上であることが求められる。

前記高温放置特性を表す初期輝度に対して 8 0 % 以上の値は、初期輝度と 1 ヶ月間蛍光表示管を常温状態で保管した該蛍光表示管を点灯したときの輝度の初期輝度に対するとされている。

【0 0 0 8】

【表 1】

添加量 wt %	WO ₃	
	輝度残存率 (1000時間後)	高温放置特性 (72時間後)
0.01	82%	63%
0.05	78%	65%
0.1	75%	70%
0.4	70%	72%
1	62%	75%
2	52%	76%
5	43%	78%
10	20%	79%

【0 0 0 9】

表 1 から、(Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管の 1 0 0 0 時間駆動した後の輝度残存率は、WO₃ の添加量が少ないほど良好であるが、蛍光表示管の高温放置特性は WO₃ の添加量が多いほど良好となり相反するものとなってしまう。

なお、0.1 wt % の WO₃ を添加したときの蛍光表示管の輝度は 2 0 0 c d / m² であった。

【特許文献 1】特開平 5 - 1 3 2 3 3 9 号公報。

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 0 7 0 4 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 0】

本願発明が解決しようとする課題は、従来の蛍光表示管と比べて、初期輝度又は輝度残存率が高く、高温放置特性の良好な蛍光表示管を得る事である。

特に (Zn, Mg)O を母体とする黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管では、輝度残存率 7 0 % 以上、かつ、高温放置特性 8 0 % 以上を併せ持った発光特性の安定な蛍光表示管を得ることである。

更に、蛍光表示管用蛍光体である ZnO : Zn を初めとする酸化物蛍光体、ZnS : Cu, Al, の様な硫化物蛍光体及び酸硫化物蛍光体その他の低速電子線様蛍光体を使用した蛍光表示管の初期輝度、高温放置特性等の特性向上である。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

本願発明の請求項 1 に掛かる発明は、上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層には、蛍光体、及び、P、K、又は Na の化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物が含まれていることを特徴とする。

請求項 2 の発明は、上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層には、蛍光体、並びに、P、K、又は Na の化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物及び W の化合物が含まれていることを特徴とする。

請求項 3 の発明は、前記 P、K、又は Na の化合物が K₃PO₄、P₂O₅、又は Na₂SiO₃ から選ばれた少なくとも一つの化合物であり、前記化合物が蛍光体に対して 0

． 0.01wt%～10.00wt%化合物が含まれていることを特徴とする。

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

請求項4の発明は、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体であり、請求項5の発明は、ZnO:Zn蛍光体であり、請求項6の発明は、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Re}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$, $\text{Lu}/\text{Re}=\text{Eu}, \text{Tb}$) であり、請求項7の発明は、 ZnGa_2O_4 又は $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ であり、請求項8の発明は、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、ZnO:Zn蛍光体、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Re}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$, $\text{Lu}/\text{Re}=\text{Eu}, \text{Tb}$) 蛍光体、 ZnGa_2O_4 又は $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の中から選ばれた蛍光体を少なくとも1つ含む蛍光体混合物であることを特徴とする、請求項1～3の蛍光表示管。

請求項9の発明はZnO:Zn蛍光体、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Re}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$, $\text{Lu}/\text{Re}=\text{Eu}, \text{Tb}$) 蛍光体、 ZnGa_2O_4 又は $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の中から選ばれた少なくとも一つを含む蛍光体と、 K_3PO_4 , P_2O_5 、又は Na_2SiO_3 から選ばれた少なくとも一つの化合物が前記蛍光体の総量に対して、0.01wt%～10.00wt%含まれることを特徴とする蛍光体ペーストに関する。

請求項10の発明は、ZnO:Zn蛍光体、(Zn, Mg)Oを母体とする蛍光体、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Re}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$, $\text{Lu}/\text{Re}=\text{Eu}, \text{Tb}$) 蛍光体、 ZnGa_2O_4 又は $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の中から選ばれた少なくとも一つを含む蛍光体と、 K_3PO_4 , P_2O_5 、又は Na_2SiO_3 から選ばれた少なくとも一つの化合物が前記蛍光体の総量に対して、0.01wt%～10.00wt%、及び、W化合物を含むことを特徴とする蛍光体ペーストに関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本願発明者は初めに、高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスを除去できる材料を鋭意探索した。該材料を蛍光体層に混合して蛍光表示管の初期輝度、輝度残存率、高温放置特性等の特性向上を図り。併せて、従来から使用されている WO_3 又は CaWO_4 を併用することを検討した。

前記材料としては、所定温度(例えば85℃)以下の雰囲気で放置したとき前記蛍光表示管の管内の微量残留ガスを吸着して、該蛍光表示管を前記温度以下(例えば27℃)にしたとき、及び陽極を発光させた後においても、前記吸着した蛍光表示管内の微量残留ガスを吸着・保持し、且つ、蛍光表示管の特性に悪影響を及ぼさない物質であることが必要である。

【0013】

前記材料が封止排気工程における温度300～400℃で蛍光体層を被着された陽極導体の不要な微量残留ガスを放出して真空状態とした後に300～400℃以下としたとき前記蛍光表示管内の微量残留ガスを吸着・保持することで前記問題点を改善できることを見出した。

当該物質としてP、K、又はNaが好適であるが、該物質は単体では不安定である。しかし、P、K、又はNaを含む化合物を該蛍光体に混合して蛍光体表面付着した微量残留ガスによる影響を防止できることを見出した。

前記P、K、又はNaを含む化合物として特に、 K_3PO_4 、 P_2O_5 、 Na_2SiO_3 が有効である。

K_3PO_4 の他、 K_2CrO_4 , K_2CrO_7 , K_2SO_4 , K_2MoO_4 , KVO_3 , K_2WO_4 , $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, KBr , KBrO_3 , K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KI , KIO_3 , KNO_3 , $2\text{P}_2\text{O}_7$, KOH , K_2S 等も同様な効果が得られる。

P_2O_5 の他、 H_3PO_4 , PBr_3 , POBr_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_2HPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 等も同様な効果が得られる。

Na_2SiO_3 の他、 NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, Na_2BO_2 , Na_2C

rO_4 , Na_2MoO_4 , $5Na_2 \cdot 12MoO_3$, Na_2SeO_3 , $NaBr$, $NaBrO_3$, $NaCO_3$, $NaHCO_3$, $Na_2C_2O_4$, NaI , $NaNO_3$, $NaPO_3$, Na_2SO_4 , $NaOH$ 等も同様な効果が得られる。

【0014】

P、K、Naの少なくとも一つの化合物及び／又はW化合物を含む蛍光体層を300～550℃の焼成工程における酸化・還元等の化学反応によっても、該物質P、K、Na又はWは残存して高真空状態の蛍光表示管内の微量残留ガスを除去することが出来ることを時実験により確認した。

具体的には、(Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管の場合に、 K_3PO_4 を添加したとき及び K_3PO_4 と WO_3 を併せて添加したときに初期輝度、輝度残存率、及び高温放置特性が共に向上出来る事を見出した。

更に、ZnO:Zn等の酸化物蛍光体、 $La_2O_2S:Eu$ 等の硫酸化物蛍光体と前記 K_3PO_4 を混入した蛍光体ペーストを使用した蛍光表示管についての初期輝度、高温放置特性が共に向上出来ることを見出した。

以上から、P、K、Naの少なくとも一つの化合物及び／又はW化合物を混入した蛍光体層を蛍光表示管に使用することで、初期輝度又は輝度残存率が高く、高温放置特性の良好な蛍光表示管を得られることを見出した。

【実施例1】

【0015】

以下に、製造工程中及び／又は高真空に保たれた蛍光表示管内に於いて、高真空状態の蛍光表示管内の微量残留ガスの影響の受けやすいと言われている(Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体を使用した蛍光表示管を製造した。併せて、ZnO:Znその他の酸化物蛍光体、硫酸化物蛍光体についても該蛍光体を使用した蛍光表示管を製造した実施例に添って本願発明について詳述する。

【0016】

K_3PO_4 を添加した蛍光体層を有する蛍光表示管。

粒径約4 μm の(ZnMg) O黄色発光蛍光体と、粒径10 μm 以下の K_3PO_4 を該蛍光体に対して0.01～10.00wt%の間で変化させて添加した混合物を作成した。

前記(Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に K_3PO_4 等から成る混合物60wt%と、エチルセルロースをブチルカルビトールに溶解させたビヒクル40wt%を混練して蛍光体ペーストを作成する。

前記各ペーストを蛍光表示管の陽極基板上の陽極導体に塗布して450℃で焼成することにより陽極基板が完成する。次いで、内部に制御電極と陰極を設けた状態で前記陽極基板と容器部で外圍器を組み立てて封着後、内部を真空中に排気して封止して蛍光表示管が完成する。

【実施例2】

【0017】

WO_3 と K_3PO_4 を添加した蛍光体層を有する蛍光表示管。

粒径約4 μm の(Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に、粒径0.2～0.3 μm の WO_3 を該蛍光体に対して0.05wt%添加し、さらに、粒径10 μm 以下の K_3PO_4 を該蛍光体に対して0.01～10.00wt%の間で変化させて添加した蛍光体ペーストを実施例1と同様に作成した。

前記各ペーストを蛍光表示管の陽極基板上の陽極導体に塗布して450℃で焼成して陽極基板が完成する。次いで、内部に制御電極と陰極を設けた状態で前記陽極基板と容器部で外圍器を組み立てて封着後、内部を真空中に排気して封止する。

【0018】

【表 2】

添加量 wt %	K ₃ PO ₄		K ₃ PO ₄ +WO ₃ (0.05wt%)	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	○90%	○68%	○83%	○72%
0.05	○85%	○75%	○80%	○83%
0.1	○78%	○82%	○78%	○95%
0.4	○73%	○90%	○70%	○97%
1	○70%	○93%	○65%	○99%
2	○65%	○95%	○62%	○99%
5	○60%	○95%	○48%	○102%
10	○50%	○97%	○48%	○105%

【0019】

表2に、K₃PO₄のみを（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に添加した蛍光表示管、及びK₃PO₄とWO₃を併用した蛍光表示管の輝度残存率、及び高温放置特性を示す。

【0020】

ここで、2重丸印としたのは蛍光表示管の輝度残存率が70%以上であるK₃PO₄の蛍光体に対する添加量の場合であり蛍光表示管の輝度残存率として十分な場合を示している。1重丸印としたのはWO₃のみを10wt%添加した場合（表1）の輝度残存率よりも高い改善されたK₃PO₄の蛍光体に対する添加量の場合を示している。

【0021】

表2から、実施例1のK₃PO₄のみを0.01～1.00wt%添加したとき、1000時間駆動した後の輝度残存率はいずれも70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる。（2重丸印）

K₃PO₄のみを（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して2.00～10.00wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好であることが解かる。（1重丸印）

K₃PO₄のみを（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して0.10～10.00wt%添加したとき高温放置特性は80%以上であり、従来のWO₃のみを添加した場合よりも優れていることが解かる。（2重丸印）

K₃PO₄のみを蛍光体に対して0.01～0.05wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。（1重丸印）

以上から、K₃PO₄のみを蛍光体に対して0.01～10.00wt%添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来のWO₃のみを（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して0.01～10.00wt%添加したときの輝度残存率、高温放置特性（表1）と比較して改善された蛍光表示管が得られた事が解かる。

特に、K₃PO₄のみを（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して0.10～1.00wt%添加したときは、輝度残存率、高温放置特性、共に従来のWO₃のみを添加したときの輝度残存率、高温放置特性（表1）と比較して、特性が著しく向上した蛍光表示管が得られた。

【0022】

実施例2は、WO₃を（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して0.05wt%で一定として、K₃PO₄を蛍光体に対して0.01～0.40wt%の範囲で添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率をしめしたものである。実施例2の輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる。（2重丸印）

K₃PO₄を（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して1.00～10.00wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる。（1重丸印）

K₃PO₄を（Zn, Mg）O系黄色発光蛍光体に対して0.05～10.00wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は80%以上であり、従来WO₃のみを添加し

たときよりも良好である事が解かる。(2重丸印)

K_3PO_4 を (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.01wt% の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す(表1) よりも良好である事が解かる(1重丸印)

以上から、 WO_3 を (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.05wt%、並びに、 K_3PO_4 のみを (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.01~10.00wt% 添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来の WO_3 のみを (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.01~10.00wt% 添加したときの輝度残存率、高温放置特性共に(表1) と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、 WO_3 を (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.05wt%、並びに、 K_3PO_4 を (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.05~1.00wt% 添加したときは、輝度残存率、高温放置特性、共に従来の WO_3 のみを添加したときの輝度残存率、高温放置特性(表1) と比較して、輝度残存率、および高温放置特性が共に著しく向上した蛍光表示管が得られた。

なお、(Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に対して 0.05wt% の WO_3 と、該蛍光体に対して K_3PO_4 を 0.05% 添加したときの蛍光表示管の輝度は 300cd/m^2 であり、従来よりも 50% 初期輝度が向上した。

【0023】

前記 K_3PO_4 の他、 K_2CrO_4 , K_2CrO_7 , K_2SO_4 , K_2MoO_4 , KVO_3 , K_2WO_4 , $K_2O \cdot 2B_2O_3$, $KCr(SO_4)_2$, KBr , $KBrO_3$, K_2CO_3 , $K_2C_2O_4$, KI , KIO_3 , KNO_3 , $K_2P_2O_7$, KOH , K_2S 等も同様に効果が得られた。

【0024】

前記実施例1、2から (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体に K_3PO_4 を添加したとき及び K_3PO_4 と WO_3 を併せて添加したときに輝度残存率、及び高温放置特性が共に向上した事が確認できた。

更に、初期輝度も従来と比べて 50% 以上向上する事が出来た。

前記の改善から、 $ZnO:Zn$ 等の酸化物蛍光体、 $La_2O_2S:Eu$ 等の硫酸化物蛍光体を使用した蛍光表示管に於いても (Zn, Mg) O系黄色発光蛍光体と同様に、初期輝度及び高温放置特性の向上が図られるものと推慮して、

$ZnO:Zn$ 等の酸化物蛍光体、 K_3PO_4 を添加したとき及び K_3PO_4 と WO_3 を併せて添加したときの初期輝度及び高温放置特性を評価した結果を以下に示す。

【実施例3】

【0025】

$ZnO:Zn$ 蛍光体に粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の K_3PO_4 を 0.01~10.00wt% の割合で添加混合後、この蛍光体 60wt% とエチルセルロースをブチルカルビトールに溶解させたビヒクル 40% をよく混練して蛍光体ペーストを作製した。

そして、前記蛍光体ペーストを使用して、実施例1と同様の形成方法で蛍光表示管を作製例を以下に示す。

更に、 WO_3 を 0.1wt% 添加した $ZnO:Zn$ 蛍光体についても同様の形成方法で蛍光表示管を作製した場合の初期輝度ならびに高温放置特性を表3に示す。

【0026】

【表 3】

添加量 wt%	K ₃ PO ₄		K ₃ PO ₄ +WO ₃ (0.1wt%)	
	初期輝度 cd/m ²	高温放置特性 72h後残存率 %	初期輝度 cd/m ²	高温放置特性 72h後残存率 %
0	100	54	200	75
0.01	130	75	220	88
0.02	150	88	220	89
0.05	158	90	230	89
0.1	145	91	210	90
0.2	133	90	210	89
0.5	122	90	205	91
1	110	91	202	90
2	100	92	190	92
5	80	90	175	91
10	62	92	165	92

【0027】

この表から、K₃PO₄を単独で添加することで、さらにWO₃と併せて添加することにより、輝度、高温放置特性が優れた蛍光表示管が得られた。

前記蛍光表示管を破壊し蛍光面を表面分析したところ、ZnとOならびに微量のK、Pが検出された。以上から、K及びPが蛍光表示管の初期輝度、高温放置特性の向上に貢献しているのが確認できた。

【実施例 4】

【0028】

Ln₂O₂S:Re (Ln=La, Gd, Lu/Re=Eu, Tb) 蛍光体と、導電剤としてのZnOを添化した蛍光体層を使用した蛍光表示管と、前記蛍光体層K₃PO₄を蛍光体に対して0.05wt%の割合で添加した形成した蛍光表示管を作成して初期輝度を測定した結果を表4に示す。

【0029】

【表 4】

	K ₃ PO ₄ 添加量	
	0%	0.05%
La ₂ O ₂ S:Tb	100%	150%
Gd ₂ O ₂ S:Eu	100%	170%
Gd ₂ O ₂ S:Tb	100%	172%
Lu ₂ O ₂ S:Eu	100%	142%
Lu ₂ O ₂ S:Tb	100%	135%

【0030】

表4から、Ln₂O₂S:Re (Ln=La, Gd, Lu/Re=Eu, Tb) 蛍光体と、導電剤としてのZnOを添化した蛍光体層を使用した蛍光表示管と比べて、Ln₂O₂S:Re (Ln=La, Gd, Lu/Re=Eu, Tb) 蛍光体と、導電剤としてのZnOを添化した蛍光体層に、K₃PO₄を蛍光体に対して0.05wt%の割合で添加した形成した蛍光表示管の初期輝度が大幅に改善された事が解かる。

【0031】

【表 5】

K ₃ PO ₄	
添加量 wt%	初期輝度 cd/m ²
0 (ref)	100
0.005	105
0.01	145
0.02	170
0.05	220
0.1	165
0.2	150
0.5	125
1	108
2	102
5	93
10	66

【0032】

La₂O₂S:Eu 蛍光体を使用した場合を表 5 に示す。前記蛍光体に導電剤として ZnO を該蛍光体に対して 10 wt % 混合し、同様に K₃PO₄ を該蛍光体に対して 0.01 ~ 10.00 wt % の割合で添加混合後、前記混合物 60 wt % とエチルセルロースをブチルカルビトールに溶解させたビヒクル 40 wt % をよく混練して蛍光体ペーストを作製して、実施例 1 と同様にして蛍光表示管を作製したところ初期特性が向上した。

この添加量は 0.005 wt % ~ 2.00 wt % 位の範囲良好であり、5.00 wt % を超えると輝度の低下が見られた。

特に、K₃PO₄ を蛍光体に対して 0.05 wt % の割合で添加混合後初期特性を評価したところ表 4 に示す様に 142 % 向上した。

また、前記蛍光体の蛍光面を ESCA 分析したところ、母体を構成する S のシグナルに対する蛍光体の表面酸化を示す SO₄ に関係したシグナルの比が K₃PO₄ を添加しないものは 35.0 % であったのに対し、添加したものは 10.00 % と低減していた。

以上から、K₃PO₄ が La₂O₂S:Eu 蛍光体に導電剤として ZnO を蛍光体表面に付着した高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスによる劣化を防止しているものと推慮出来る。

【実施例 5】

【0033】

同様に他の酸硫化物蛍光体である La₂O₂S:Tb, Lu₂O₂:Eu, Cd₂O₂S:Eu, Lu₂O₂S:Tb, Gd₂O₂OS:Tb に K₃PO₄ を 0.02 wt % 添加した蛍光体を蛍光表示管に実装し評価した。

実施例 1 と同様に評価したところ、添加しないものに比べ輝度の改善が得られた。

【実施例 6】

【0034】

次に P、K、又は Na の化合物として、実施例 1 の K₃PO₄ に代えて、P₂O₅ を混合して、(Zn, Mg)O 系黄色発光蛍光体と P₂O₅ を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 1 と同様に蛍光表示管を作成した。

【実施例 7】

【0035】

(Zn, Mg)O 系黄色発光蛍光体、実施例 2 の K₃PO₄ に代えて、P₂O₅ を混合して P₂O₅ を混合して、(Zn, Mg)O 系黄色発光蛍光体と P₂O₅ と WO₃ を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 2 と同様に蛍光表示管を作成した。

【0036】

【表6】

添加量 wt %	P_2O_5		$P_2O_5+WO_3$ (0.05wt%)	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	○88%	○63%	○84%	○69%
0.05	○85%	○73%	○80%	○77%
0.1	○83%	○78%	○76%	○83%
0.4	○80%	○80%	○71%	○87%
1	○75%	○83%	○65%	○91%
2	○70%	○87%	○60%	○93%
5	○65%	○90%	○57%	○95%
10	○55%	○94%	○48%	○95%

【0037】

実施例6及び実施例7の蛍光表示管について、常温1000時間駆動後の輝度残存率、及び高温放置特性を測定した結果を表5に示す。

【0038】

表5から、実施例6の P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.01～2.00wt%添加したときの輝度残存率70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

P_2O_5 のみを蛍光体に対して5.00～10.00wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.40～10.0wt%添加したとき高温放置特性は、いずれも80%以上であり、従来の WO_3 のみを添加した場合より優れている。(2重丸印)

P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.01～0.10wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

以上から、 P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.01～2.00wt%添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来の WO_3 のみを蛍光体に対して0.01～2.00wt%添加したときの輝度残存率、高温放置特性(表1)と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、 P_2O_5 を蛍光体に対して0.40～1.00wt%添加したときは、輝度残存率、高温放置特性、共に従来の WO_3 のみを添加したときの輝度残存率、高温放置特性(表1)と比較して、特性が著しく向上し従来から望まれた特性の蛍光表示管が得られた。

特に、 P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.40～1.00wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の WO_3 のみの添加よりも特性が向上している事が解かる。

【0039】

実施例7の WO_3 を蛍光体に対して0.05wt%で一定として、 P_2O_5 を蛍光体に対して0.01～0.40wt%の範囲で添加したときの輝度残存率は71%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

P_2O_5 を蛍光体に対して0.40～10.00wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

P_2O_5 を蛍光体に対して0.10～10.0wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は83%以上であり、従来よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

P_2O_5 を蛍光体に対して0.01～0.05wt%の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

以上から、 WO_3 を蛍光体に対して0.05wt%、並びに、 P_2O_5 のみを蛍光体に対して0.01～10.00wt%添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来の WO_3 のみを蛍光体に対して0.01～10.00wt%添加したときの輝度残存率、高温放置特性(表1)と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、蛍光体に対して 0.05 wt % の WO_3 と、 P_2O_5 を蛍光体に対して 0.10、0.40 wt % 添加したとき、輝度残存率、高温放置特性、供に従来の WO_3 のみの添加よりも特性が向上した特性の蛍光表示管が得られた。

なお、0.10 wt % の WO_3 と、 P_2O_5 を添加する事で、 P_2O_5 のみを 0.05 % 添加したときの蛍光表示管の輝度は 200 cd/m^2 であり、従来と同等の初期輝度であった。

【0040】

前記 P_2O_5 の他、 H_3PO_4 、 PBr_3 、 POBr_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Na_2HPO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 等も同様に効果が得られた。

【実施例 8】

【0041】

(実施例 8) (Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体に、実施例 1 の K_3PO_4 に代えて、 Na_2SiO_3 を混合して、(Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体と Na_2SiO_3 を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 1 と同様に蛍光表示管を作成した。

【実施例 9】

【0042】

(実施例 9) (Zn, Mg) O 黄色発光蛍光体に、実施例 2 の K_3PO_4 に代えて、 Na_2SiO_3 を混合して、(Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体と Na_2SiO_3 と WO_3 を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 2 と同様に蛍光表示管を作成した。

前記実施例 8 及び実施例 9 の蛍光表示管についての輝度残存率及び高温放置特性を測定した結果を表 6 に示す。

【0043】

【表 7】

添加量 wt %	Na_2SiO_3		$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{WO}_3 (0.05\text{wt}\%)$	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	○84%	○63%	○80%	○67%
0.05	○78%	○70%	○76%	○77%
0.1	○75%	○80%	○70%	○88%
0.4	○70%	○83%	○63%	○97%
1	○68%	○87%	○60%	○101%
2	○50%	○90%	○45%	○103%
5	○40%	○92%	○37%	○105%
10	○35%	○94%	○30%	○107%

【0044】

Na_2SiO_3 のみを (Zn, Mg) O を母体とする黄色発光蛍光体に添加したときの輝度残存率、高温放置特性及び Na_2SiO_3 と WO_3 を併用したときの輝度残存率、高温放置特性を示す。

【0045】

表 6 から、実施例 8 の Na_2SiO_3 のみを蛍光体に対して 0.01～0.40 wt % 添加したときの輝度残存率は 70 % 以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率 (表 1) よりも良好である事が解かる。(2 重丸印)

Na_2SiO_3 のみ蛍光体に対して 1～10 wt % 添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率 (表 1) よりも良好である事が解かる。(1 重丸印)

Na_2SiO_3 のみを蛍光体に対して 0.1～10.0 wt % 添加したとき高温放置特性は、いずれも 80 % 以上であり、従来よりも優れている事が解かる。(2 重丸印)

Na_2SiO_3 のみを蛍光体に対して 0.01～0.05 wt % 添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率 (表 1) よりも良好である事が解かる。(1 重丸印)

以上から、 Na_2SiO_3 のみを蛍光体に対して 0.10～10.00 wt % 添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来の WO_3 のみを蛍光体に対して 0.01～10.00 wt % 添加したときの輝度残存率、高温放置特性共に（表 1）と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、 Na_2SiO_3 を 0.1～0.4 wt % 添加したとき、輝度残存率、高温放置特性、共に従来の WO_3 のみの添加よりも特性が向上した特性の蛍光表示管が得られた。

【0046】

実施例 9 の WO_3 を蛍光体に対して 0.05 wt % で一定として、 Na_2SiO_3 を蛍光体に対して 0.01～0.40 wt % の範囲で添加したときの輝度残存率は 70 % 以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率（表 1）よりも良好である事を示している。（2重丸印）

Na_2SiO_3 を蛍光体に対して 1.00～10.00 wt % の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率（表 1）よりも良好である事が解かる。（1重丸印）

Na_2SiO_3 を蛍光体に対して 0.10～10.00 wt % の範囲で追加添加したときの高温放置特性は 88 % 以上であり、従来よりも良好である事が解かる。（2重丸印）

Na_2SiO_3 を蛍光体に対して 0.01～0.05 wt % の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率（表 1）よりも良好である事が解かる。（1重丸印）

以上から、 WO_3 を蛍光体に対して 0.05 wt %、並びに、 Na_2SiO_3 のみを蛍光体に対して 0.01～10.00 wt % 添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来の WO_3 のみを蛍光体に対して 0.01～10.00 wt % 添加したときの輝度残存率、高温放置特性（表 1）と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、 WO_3 を 0.05 wt % と Na_2SiO_3 とを 0.10 wt % 添加したとき、1000 時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の WO_3 のみの添加よりも特性が向上した特性の蛍光表示管が得られた。

なお、0.05 wt % の WO_3 と、 Na_2SiO_3 を添加する事で、 Na_2SiO_3 を 0.05 wt % 添加したときの蛍光表示管の輝度は 200 cd/m^2 であり、従来と同等の初期輝度が得られた。

【実施例 10】

【0047】

(Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体に、実施例 1 の K_3PO_4 に代えて、 K_2CO_3 を混合して、(Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体と K_2CO_3 を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 1 と同様に蛍光表示管を作成した。

【実施例 11】

【0048】

(Zn, Mg) O 黄色発光蛍光体に、実施例 2 の K_3PO_4 に代えて、 K_2CO_3 を混合して、(Zn, Mg) O 系黄色発光蛍光体と K_2CO_3 と WO_3 を主とする蛍光体ペーストを作成した。

その他は実施例 2 と同様に蛍光表示管を作成した。

【0049】

【表 8】

添加量 wt %	K ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃ +WO ₃ (0.05wt%)	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	○87%	○64%	○81%	○71%
0.05	○82%	○73%	○75%	○78%
0.1	○80%	○85%	○73%	○90%
0.4	○75%	○95%	○68%	○96%
1	○70%	○96%	○65%	○97%
2	○53%	○97%	○48%	○97%
5	○46%	○98.7%	○40%	○99%
10	○23%	○98%	○20%	○100%

【0050】

K₂CO₃のみを(Zn, Mg)Oを母体とする黄色発光蛍光体に添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性及びK₂CO₃とWO₃を併用したときの1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性を示す。

【0051】

表7から、実施例10のK₂CO₃のみを蛍光体に対して0.01~1.00wt%添加したときの輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

K₂CO₃のみを2.00~10.00wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

K₂CO₃のみを0.10~10.0wt%添加したとき高温放置特性は、いずれも85%以上であり、従来よりも優れている事が解かる。(2重丸印)

K₂CO₃のみを0.01~0.05wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

以上から、K₂CO₃のみを蛍光体に対して0.10~10.00wt%添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来のWO₃のみを蛍光体に対して0.01~10.00wt%添加したときの輝度残存率、高温放置特性共に(表1)と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、K₂CO₃を0.05~10.0wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来のWO₃のみの添加よりも特性が向上した特性の蛍光表示管が得られた。

【0052】

実施例11のWO₃を0.05wt%で一定として、K₂CO₃を0.01~0.10wt%の範囲で添加したときの輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

K₂CO₃を0.40~10.00wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

K₂CO₃を0.01~0.40wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は80%以上であり、従来よりも良好である事が解かる。(2重丸印)

K₂CO₃を0.01wt%の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる。(1重丸印)

以上から、WO₃を蛍光体に対して0.05wt%、並びに、K₂CO₃のみを蛍光体に対して0.01~10.00wt%添加した蛍光体層が形成された蛍光表示管においては、従来のWO₃のみを蛍光体に対して0.01~10.00wt%添加したときの輝度残存率、高温放置特性(表1)と比較して優れた蛍光表示管が得られた。

特に、WO₃を蛍光体に対して0.05wt%とK₂CO₃を蛍光体に対して0.10wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来のWO₃のみの添加よりも特性が向上従来から望まれていた特性の蛍光表示管が得られた。

なお、0.05wt%のWO₃と、K₂CO₃を添加する事で、K₂CO₃を0.05

w t % 添加したときの蛍光表示管の輝度は 200 cd/m^2 であり、従来と同等の初期輝度が得られた。

【0053】

前記の実施例 1、2、6～11 で作成した蛍光表示管について、蛍光表示管の高温放置特性が 70 % となる様な組成の蛍光体組成を使用した蛍光表示管を作成して、輝度残存率の結果を図 1 に示す。

図 1 から、本願発明の全ての物質が高温放置特性、の輝度残存率特性は共に WO_3 単独のときよりも改善している事が解かる。

【0054】

図 2 は、前記の実施例 1～実施例 6 で作成した蛍光表示管について、輝度残存率が 70 % 以下となる蛍光表示管を作成して、常温 1000 時間駆動した後の輝度残存率を示している。

従って、図 2 から本願発明の全ての物質が高温放置特性、輝度残存率特性共に WO_3 のみよりも改善している事がわかる。

【実施例 12】

【0055】

実施例 10 の蛍光体に K_3PO_4 の代わりに P_2O_5 を 0.02 w t % 添加した蛍光体ペーストを作成して蛍光表示管に実装して評価したところ、初期輝度で 175 %、高温放置特性は従来の 53 % に対して、90 % に改善された。

【実施例 13】

【0056】

前述の蛍光体以外に ZnGa_2O_4 青色蛍光体、 $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{O}_4:\text{Mn}$ で表される蛍光体でも K_3PO_4 を 0.001 % 添加し同様に蛍光表示管に試作評価した結果、高温放置の残存率が ZnGa_2O_4 青色蛍光体で 85 % から 95 %、 $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{O}_4:\text{Mn}$ では 70 % が 95 % に各々改善された。

このように蛍光表示管製造工程や蛍光表示管完成後の高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスの影響を受けやすい蛍光体には効果的であることが解かる。

【産業上の利用可能性】

【0057】

蛍光体層中に前記 W 化合物である WO_3 または CaWO_4 の代わりに、P、K、または Na から選ばれた少なくとも一つの物質を混入させることで、前記蛍光体層表面の高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスを更に吸着して蛍光輝度低下を解消できる蛍光表示管を供給する事が出来た。

また、W 化合物である WO_3 または CaWO_4 中に加えて、P、K または Na から選ばれた少なくとも一つの物質を混入させる事で、さらに蛍光体層表面の高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスを更に吸着して発光輝度低下を解消できる蛍光表示管を供給する事が出来た。

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、蛍光体層を構成する蛍光体が、高真空状態の蛍光表示管内の微量水分その他の微量残留ガスに敏感な蛍光体である場合に最適であり、特に前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 ZnMgO 系、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 系、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$ 系、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{S}$ 系、 SrTiO_3 系、 $\text{ZnS}:\text{Zn}$ 系蛍光体である場合にも有効である事は言うまでもない。

(Zn, Mg) O を母体とする蛍光体と ZnGa_2O_4 蛍光体を混合した蛍光体とし、該蛍光体層中に、P、K または Na を含む化合物を、該蛍光体に対して、0.005～10 w t % 混合することで環境負荷物質であるカドミウムを含まない、発光特性が安定で長寿命の白色蛍光表示管を供給する事が出来た。

【図面の簡単な説明】

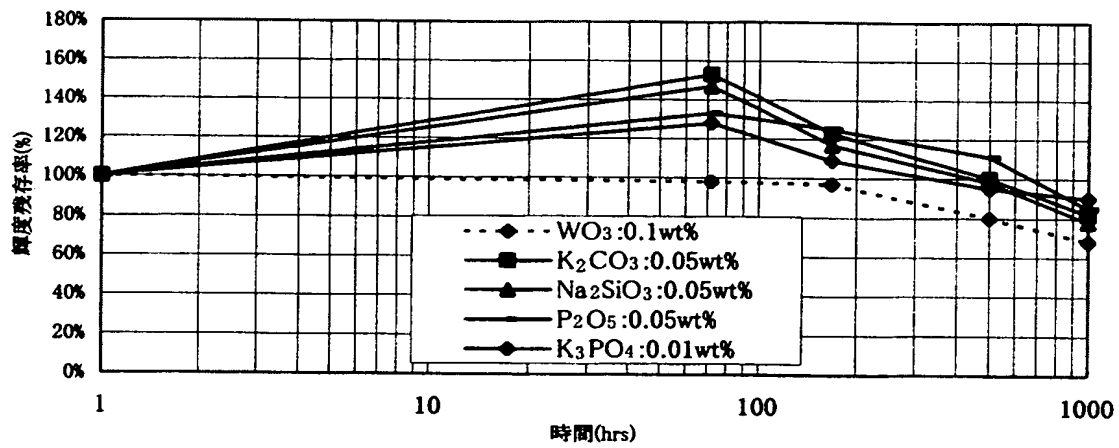
【0058】

【図 1】 本願の蛍光表示管の WO_3 を含まない場合輝度残存率特性を示す図。

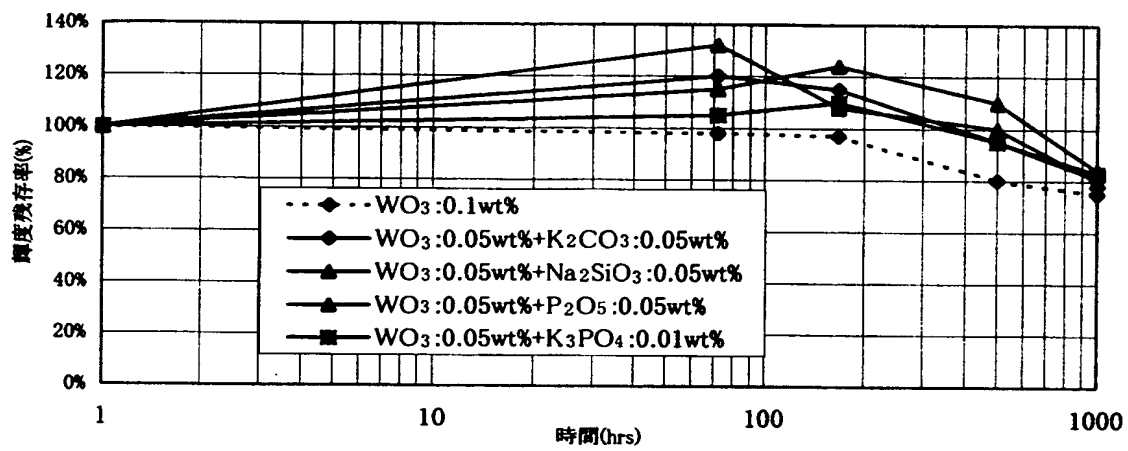
【図 2】 本願の蛍光表示管の WO_3 を含む場合の輝度残存率特性を示す図。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

輝度残存率、高温放置特性の優れた蛍光表示管を得る。

【解決手段】

蛍光表示管の蛍光体層中に、P、KまたはNaから選ばれた少なくとも一つの化合物を、前記蛍光体層中に、該蛍光体に対して、0.01～10wt%混合する。

前記物質を含む化合物としては、 K_3PO_4 、 P_2O_5 、 Na_2SiO_3 がある。

前期化合物から選ばれた少なくとも一つ及び／又は WO_3 を混合した蛍光体ペーストを製造し、該蛍光体ペーストを使用した蛍光体層からなる蛍光表示管により提供される。

【選択図】

【図1】

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 2 2 4 8 3
受付番号	5 0 3 0 1 5 2 3 4 3 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 9 月 1 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月16日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 3 2 2 4 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 1 8 1 4]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県茂原市大芝 6 2 9

氏 名

双葉電子工業株式会社